

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 7 - 2 2 7 1 8

(43) 【公開日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 月 2 4 日

(54) 【発明の名称】 印刷配線板用エポキシ樹脂組成物、印刷配線板用プリプレグの製造方法及びコンポジット積層板の製造方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

H05K 1/03 D 7011-4E

H 7011-4E

C08G 59/40 NJJ

59/62 NJS

C08L 63/00 NLB

// B32B 15/08 J

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 6

【出願形態】 F D

【全頁数】 6

(21) 【出願番号】 特願平 5 - 1 9 1 6 7 9

(22) 【出願日】 平成 5 年 (1 9 9 3) 7 月 6 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 4 4 5 5

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【住所又は居所】 東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72) 【発明者】

【氏名】 山本 和徳

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 7 - 22718

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1995 (1995) January 24 day

(54) [Title of Invention] EPOXY RESIN COMPOSITION FOR PRINTED CIRCUIT BOARD, MANUFACTURING METHOD OF PREPREG FOR PRINTED CIRCUIT BOARD AND MANUFACTURING METHOD OF COMPOSITE LAMINATED BOARD

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H05K 1/03 D 701 1- 4E

H 701 1- 4E

C08G 59/40 NJJ

59/62 NJS

C08L 63/00 NLB

// B32B 15/08 J

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 6

[Form of Application] FD

[Number of Pages in Document] 6

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 5 - 191679

(22) [Application Date] 1993 (1993) July 6 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000004455

[Name] HITACHI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-5794)

[Address] Tokyo Shinjuku-ku Nishishinjuku 2-1-1

(72) [Inventor]

[Name] Yamamoto Kazunori

BEST AVAILABLE COPY

【住所又は居所】茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Oga wa No. 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794) Shimodate research laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】熊倉 俊寿

[Name] Kotobuki Kumakura Satoshi

【住所又は居所】茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Oga wa No. 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794) Shimodate research laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】高野 希

[Name] Takano rare

【住所又は居所】茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Oga wa No. 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794) Shimodate research laboratory

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】塙 明徳

[Name] Hanawa Akinori

【住所又は居所】茨城県下館市大字小川 1 5 0 0 番地 日立化成工業株式会社下館研究所内

[Address] Inside of Ibaraki Prefecture Shimodate City Oaza Oga wa No. 1500 Hitachi Chemical Co. Ltd. (DB 69-053-5794) Shimodate research laboratory

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【目的】 他の特性を低下させることなく、耐トラッキング性に優れたコンポジット積層板を得ることができるコンポジット積層板の製造方法、この方法に好適に用いられる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物及び印刷配線板用プリプレグの製造方法を提供する。

[Objective] Composite laminated board which is superior in tracking resistance other characteristic without decreasing, can be acquired, manufacturing method of composite laminated board, manufacturing method of epoxy resin composition for printed circuit board and prepreg for printed circuit board which are used for ideal for this method is offered.

【構成】 (a) エポキシ樹脂、(b) ジシアンジアミド又はビスフェノール A とホルムアルデヒドの重縮合物、(c) 無機充填剤及び (d) 金属捕捉剤を必須成分として配合した印刷配線板用エポキシ樹脂組成物からなるワニスをガラス布に含浸後、乾燥させることにより表布用プリプレグを作製し、この表布用プリプレグを芯材用プリプレグの両面に重ねて積層成形するコンポジット積層板の製造方法、この方法に用いられる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物及び印刷配線板用プリプレグの製造方法。

[Constitution] (A) Epoxy resin, (b) condensation polymer of dicyanodiamide or bisphenol A and formaldehyde, (c) inorganic filler and (d) metal trapping agent, combines as essential ingredient, It produces prepreg for front fabric varnish which consists of the epoxy resin composition for printed circuit board after impregnating, by drying in glass cloth, repeats prepreg for this front fabric to both surfaces of prepreg for the core and laminate molding does, manufacturing method of composite laminated board, manufacturing method of epoxy resin composition for printed circuit board and prepreg for printed circuit board which are used for this method.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) エポキシ樹脂、(b) ジシアンジアミド又はビスフェノールAとホルムアルデヒドの重縮合物、(c) 無機充填剤及び(d) 金属捕捉剤を必須成分として配合したことを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】 (a) エポキシ樹脂、(b) ジシアンジアミド又はビスフェノールAとホルムアルデヒドの重縮合物、(e) 還元剤、(c) 無機充填剤及び(d) 金属捕捉剤を必須成分として配合したことを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 還元剤がフェノール系還元剤である請求項2記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 (d) 金属捕捉剤が(f) トリアジンチオール化合物、(g) チアゾール化合物、(h) オキシニ化合物及び(i) トリアジン化合物からなる群より選ばれた1種以上の化合物である請求項1、2又は3記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1、2、3又は4記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物からなるワニスをガラス布又はガラス不織布に含浸後、乾燥させることを特徴とする印刷配線板用ブリプレグの製造方法。

【請求項6】 請求項1、2、3又は4記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物からなるワニスをガラス布に含浸後、乾燥させることにより表布用ブリプレグを作製し、この表布用ブリプレグを芯材用ブリプレグの両面に重ねて積層成形することを特徴とするコンポジット積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は印刷配線板用エポキシ樹脂組成物、印刷配線板用ブリプレグの製造方法及びコンポジット積層板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型化、高性能化に伴い、その中に搭載される印刷配線板は、高多層化、薄物化、スルーホールの小径化及び穴間隔の減少などによる高密度化が進行して

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) Epoxy resin, (b) condensation polymer of dicyanodiamide or bisphenol A and formaldehyde, (c) inorganic filler and (d) metal trapping agent, combines as essential ingredient it designates that as feature, epoxy resin composition for the printed circuit board.

[Claim 2] (A) Epoxy resin, (b) condensation polymer of dicyanodiamide or bisphenol A and formaldehyde, (e) reductant, (c) inorganic filler and (d) metal trapping agent, combines as essential ingredient it designates that as feature, epoxy resin composition for the printed circuit board.

[Claim 3] Epoxy resin composition for printed circuit board which is stated in Claim 2 where reductant is phenol type reductant.

[Claim 4] (D) Metal trapping agent, is compound of one kind or more which is chosen from (f) triazine thiol compound, (g) thiazole compound, (h) 8-quinolinol compound and group which consists of (i) triazine compound, epoxy resin composition for printed circuit board which is stated in Claim 1, 2 or 3.

[Claim 5] Varnish which consists of epoxy resin composition for or printed circuit board which is stated in the Claim 1, 2, 3 or 4 after impregnating, it designates that it dries as feature in glass cloth or glass nonwoven fabric, manufacturing method of prepreg for printed circuit board.

[Claim 6] It produces prepreg for front fabric varnish which consists of the epoxy resin composition for printed circuit board which is stated in Claim 1, 2, 3 or 4 after impregnating by drying in glass cloth, repeats prepreg for this front fabric to both surfaces of prepreg for core and it designates that laminate molding is done as feature, manufacturing method of composite laminated board.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention epoxy resin composition for printed circuit board, regards manufacturing method of prepreg for the printed circuit board and manufacturing method of composite laminated board.

[0002]

[Prior Art] Miniaturization of electronic equipment, attendant upon high efficiency, high multilayering, the high densification due to diameter reduction of thinning and through hole and

いる。また、民生用機器に用いられる印刷配線板には、安全性を確保する立場から耐トラッキング性が要求されるようになっている。高密度配線板には、ガラス／エポキシ積層板やコンポジット積層板が多用され、また、民生用途には価格面の制約から紙／フェノール積層板やコンポジット積層板が多用されている。そこで、特性と価格のバランスの良いコンポジット積層板の需要が高くなっている。

【0003】コンポジット積層板は表層用基材にガラス織布を用い、芯材用基材にガラス不織布を用いることで構成されるもので、コンポジット積層板の絶縁材料に従来から広く用いられているエポキシ樹脂には、ジシアンジアミドで硬化させる系や多官能性フェノール樹脂を硬化剤とした系があるが、ジシアンジアミド硬化系では得られた積層板の吸湿性が高くなり、金属マイグレーション（基板表面回路及びスルーホール内の導通回路を形成する金属が、絶縁基板中に拡散し、やがて絶縁基板中に導通部分を形成してしまう現象）による絶縁不良や導通破壊が発生しやすいという欠点があり、多官能性フェノール樹脂を硬化剤とした系では、吸水率が低く積層板としての諸特性が全体的に良好にはなるものの、耐トラッキング性に劣るという問題点が残されていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、他の特性を低下させることなく、耐トラッキング性に優れたコンポジット積層板を得ることができるコンポジット積層板の製造方法並びにその製造に好適に用いられる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物及びプリプレグの製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明で用いるエポキシ樹脂組成物は、(a) エポキシ樹脂、(b) ジシアンジアミド又はビスフェノールAとホルムアルデヒドの重縮合物、(c) 無機充填剤及び(d) 金属捕捉剤を必須成分として配合したことを特徴とする。

【0006】(a) のエポキシ樹脂としては、分子内に2個以上のエポキシ基を持つ化合物であればどのようなものでもよく、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂

decrease etc of hole spacing is advancing printed circuit board which in that is installed. In addition, in printed circuit board which is used for domestic use equipment, it is designed in such a way that tracking resistance is required from standpoint where the safety is guaranteed. glass / epoxy laminated board and composite laminated board are used in high density circuit board, in addition, in domestic user road paper / phenol laminated board and composite laminated board are used from restriction of cost aspect. Then, demand of composite laminated board whose balance of characteristic and cost is good has become high.

[0003] Composite laminated board for substrate for surface layer woven glass fabric to use, Something which consists by fact that glass nonwoven fabric is used for the substrate for core being, Is used for insulating material of composite laminated board from until recently widely in the epoxy resin which, There is a system which is hardened with dicyanodiamide and a system which designates polyfunctional phenol resin as curing agent but, With dicyanodiamide curing system moisture absorption of laminated board which is acquired becomes high, there was a deficiency that, insulating defect and continuity breakdown due to metal migration (phenomenon which metal which forms continuity circuit inside substrate surface circuit and the through hole, scattering does in insulating substrate, forms connecting part amount eventually in insulating substrate.) are easy to occur, from system which designates polyfunctional phenol resin as the curing agent, problem that remained moisture absorption characteristics to be low as the laminated board in entire, is inferior to tracking resistance in good.

[0004]

[Problems to be Solved by the Invention] As for this invention, considering to this status, being something which you can do, manufacturing method of composite laminated board which can acquire composite laminated board which is superior in tracking resistance other characteristic without decreasing. And epoxy resin composition for printed circuit board which is used for ideal for production and that manufacturing method of prepreg is offered are designated as the objective.

[0005]

[Means to Solve the Problems] As for epoxy resin composition which is used with namely, this invention, (a) epoxy resin, (b) condensation polymer of dicyanodiamide or bisphenol A and formaldehyde, (c) inorganic filler and (d) metal trapping agent, combines as essential ingredient it designates that as feature.

[0006] As epoxy resin of (a), if it is a compound which has epoxy group of the 2 or more in intramolecular, it is good any kind of ones, for example bisphenol A type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, the bisphenol S form epoxy resin, phenol

、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、その他、二官能フェノール類のジグリシジルエーテル化合物、二官能アルコール類のジグリシジルエーテル化合物及びそれらのハロゲン化合物、水素添加物などがある。これらの化合物の分子量は特に制限されない。また、これらの化合物は何種類かの化合物を併用することができる。

【0007】ハロゲン化エポキシ樹脂だけでは十分な難燃性が得られない場合は、テトラブロモビスフェノールA、三酸化アンチモン、テトラフェニルホスフィン等一般に難燃剤と称される化合物を配合することが好ましい。

【0008】また、エポキシ樹脂の硬化剤として通常のフェノール樹脂を用いた場合、硬化物の加熱変色性が問題となりやすいが、(b)ビスフェノールAとホルムアルデヒドの重縮合物を用いると加熱変色性は改善される。

【0009】(b)のビスフェノールAとホルムアルデヒドの重縮合物の分子量については制限はなく、ビスフェノールAモノマーが含まれていても良い。(b)成分の配合量には特に制限はないが、好ましくは(a)のエポキシ樹脂100重量部に対して1~100重量部である。また、本発明の効果を損ねない範囲でフェノールノボラック樹脂等のフェノール樹脂を併用することも可能である。

【0010】(c)の無機充填剤としては、特に制限はなく、例えば水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、アルミナ、酸化チタン、マイカ、クレー、炭酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、三酸化アンチモン、シリカ、ガラス短繊維等が用いられる。また、これらを数種類併用してもよく、その配合量も特に制限されるものではないが、好ましくはエポキシ樹脂100重量部に対して10~400重量部用いられる。

【0011】(d)の金属捕捉剤は、金属配位子として作用する有機化合物で、金属マイグレーションにより引き起こされるトラッキング破壊及び導通破壊を抑制する効果を有するもので、具体的には、トリチオシアヌル酸、6-ジブチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジエチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-ジメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-メトキシ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-フェニルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール等のトリアジンチオール化合物(f)、チアゾール、2-アミノチアゾール、2-メルカ

novolac type epoxy resin, cresol novolac type epoxy resin, bisphenol A novolac type epoxy resin, bisphenol F novolac type epoxy resin, alicyclic epoxy resin, the aliphatic chain epoxy resin, glycidyl ester type epoxy resin, glycidyl amine type epoxy resin, hydantoin type epoxy resin and isocyanurate type epoxy resin, in addition, the diglycidyl ether product of bifunctional phenols, there is a diglycidyl ether product and those halide compound and a hydrogenation product etc of bifunctional alcohols. molecular weight of these compound especially is not restricted. In addition, these compound can jointly use compound of some types.

[0007] When with just halogenated epoxy resin sufficient flame resistance is not acquired, it is desirable to combine compound which generally such as tetrabromobisphenol A, antimony trioxide and tetra phenyl phosphine is named flame retardant.

[0008] In addition, when conventional phenolic resin is used as curing agent of epoxy resin, the adding thermochromic of cured product is easy to become problem, but when the condensation polymer of (b) bisphenol A and formaldehyde is used, adding thermochromic is improved.

[0009] There is not restriction concerning bisphenol A of (b) and molecular weight of condensation polymer of formaldehyde, bisphenol A monomer is good being included. There is not especially restriction in blended amount of component (b), but it is a 1 to 100 parts by weight vis-a-vis epoxy resin 100 parts by weight of preferably (a). In addition, also it is possible to jointly use phenol novolak resin or other phenolic resin in range which does not impair effect of this invention.

[0010] As inorganic filler of (c), there is not especially restriction, can use for example aluminum hydroxide, calcium carbonate, alumina, titanium dioxide, mica, clay, the aluminum carbonate, magnesium silicate, aluminum silicate, antimony trioxide, silica and glass short fiber etc. In addition, as for it is not something where also blended amount especially is restricted several types to be possible to jointly use these, 10 to 400 parts by weight it is used, but vis-a-vis preferably epoxy resin 100 parts by weight.

[0011] As for metal trapping agent of (d), Operates as metal ligand and with organic compound which, Something which possesses effect which controls tracking breakdown and the continuity breakdown which are caused by metal migration being. Concrete, tri thio cyanuric acid, 6-di butyl amino - 1,3,5 - triazine - 2,4-di thiol, 6-di ethylamino - 1,3,5 - triazine - 2,4-di thiol, 6-di methylamino - 1,3,5 - triazine - 2,4-di thiol, 6-methoxy - 1,3,5 - triazine - 2,4-di thiol, 6-phenylamino - 1,3,5 - triazine - 2,4-di thiol or other triazine thiol compound (f), thiazole, 2-amino thiazole, the 2-mercaptothiazole, benzothiazole, 2-amino benzothiazole, 2-

ブトチアゾール、ベンゾチアゾール、2-アミノベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2, 2'-ジチオビスベンゾチアゾール、2-メチルチオベンゾチアゾール等のチアゾール化合物 (g)、8-キノリノール、5-ニトロキノリノール-8、7-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチレン-8-キノリノール、7-ビス(n-ブチル)アミノメチレン-8-キノリノール、7-ビス(n-ヘキシル)アミノメチレン-8-キノリノール等のオキシ化合物 (h)、1, 2, 3-トリアジン、1, 2, 4-トリアジン、1, 3, 5-トリアジン及びこれらの誘導体である2-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2-ビニル-4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾリル(1'))エチル-1, 3, 5-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のトリアジン化合物 (i) 等が好適に用いられる。

【0012】これらの金属捕捉剤は何種類かを併用することもでき、配合量はエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~20重量部が好ましい。0.1重量部未満では耐トラッキング性の向上はみられず、20重量部を超えると耐熱性や絶縁特性などが低下することがある。

【0013】本発明のエポキシ樹脂組成物には、電気絶縁特性を改良するため (e) の還元剤を配合することが好ましい。還元剤としては、導回路用金属、すなわち、スルーホールめっき銅及び銅箔に対する還元作用のある化合物であれば特に制限はなく、フェノール系、硫黄系、リン系等の還元剤を用いることができる。特に、フェノール系還元剤は、ドリル加工性や耐熱性等の諸特性を低下させることなく耐金属マイグレーション等の電気絶縁特性を向上させることができるので好ましく用いられる。

【0014】フェノール系還元剤としては、1, 2, 3-トリヒドロキシベンゼン (慣用名ピロガロール)、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 4-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール等のモノフェノール系や2, 2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)などのビスフェノール系及び1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、トリエチレングリコール-ビス-3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチル-フェニル)プロピオネートなどの高分子型フェノール系の化合物が挙げられる。

【0015】硫黄系還元剤としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネートなどが挙げられる。また、リン系還元剤としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイトなどが挙げられ

mercaptobenzothiazole, 2,2'-di thio bis benzothiazole, 2-methylthio benzothiazole or other thiazole compound (g), the 8-quinolinol and 5-nitro quinolinol - 8, 2-butyl amino - 4,6-di mercapto - 1,3,5-triazine which is a 7-bis(2-ethylhexyl) amino methylene - 8-quinolinol, a 7-bis(n-butyl) amino methylene - 8-quinolinol, a 7-bis(n-hexyl) amino methylene - 8-quinolinol or other 8-quinolinol compound (h), a 1,2,3-triazine, a 1,2,4-triazine, a 1,3,5-triazine and these derivative, it can use for ideal 2-vinyl - 4,6-di amino - 1,3,5-triazine and 2,4-di amino - 6(2'-methylimidazolyl (1')) ethyl- 1,3,5-triazine * isocyanuric acid adduct or other triazine compound (i) etc.

[0012] These metal scavenger can also jointly use no types, as for compounded amount 0.1 to 20 parts by weight is desirable vis-a-vis epoxy resin 100 parts by weight. When under 0.1 parts by weight improvement of tracking resistance is not seen, exceeds the 20 parts by weight there are times when heat resistance and insulating characteristic etc decrease.

[0013] In order to improve electrical insulation characteristic, it is desirable in epoxy resin composition of this invention to combine reducing agent of (e). As reducing agent, if metal for continuity circuit, it is a compound which has the reducing action for namely, through hole plated copper and copper foil, there is not especially restriction, can use phenol type, sulfurous and phosphorus type or other reducing agent. Especially, because drilling behavior and heat resistance or other characteristics resistance metal migration or other electrical insulation characteristic it can improve phenol type reducing agent, can be used desirably without decreasing.

[0014] As phenol type reductant, 1,2,3-trihydroxy benzene (trivial name pyrogallol), butyrate hydroxyanisole, 2,4-di-tert-butyl-4-ethyl phenol or other mono phenol type and the 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butyl phenol), 4,4'-thio bis(3-methyl-6-tert-butyl phenol) or other bisphenol system and 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxy benzyl) benzene, the tetrakis[methylene-3-(3',5'-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] methane, you can list compound of triethylene glycol-bis-3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methyl-phenyl) propionate or other polymeric type phenol type.

[0015] As sulfurous reductant, you can list dilauryl thio dipropionate and distearyl thio dipropionate etc. In addition, you can list triphenyl phosphite and diphenyl isodecyl phosphite etc as phosphorus type reductant.

る。

【0016】これら還元剤は何種類かを併用することもでき、配合量はエポキシ樹脂100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましい。0.1重量部未満では絶縁特性の向上効果が小さく、20重量部を超えると絶縁特性や耐熱性などが低下することがある。

【0017】本発明におけるエポキシ樹脂組成物は、各種の形態で利用に供されるが、ガラス布、ガラス不織布等の基材に塗布、含浸する際にはしばしば溶剤が用いられる。それらの溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、メタノール、エタノールなどがあり、これらは何種類かを混合して用いてもよい。また、上記(a)、(b)、(c)及び(d)は必須成分であり、必要に応じて本発明の効果を阻害しない範囲で、他の化合物を混合することも可能である。

【0018】これら(a)、(b)、(c)及び(d)に必要な(e)還元剤及び溶剤を混合して得たワニスは、ガラス布に含浸後、乾燥炉内で好ましくは80～200℃の範囲で乾燥させることにより、コンポジット積層板の表布用として好適に用いられる印刷配線板用プリプレグが得られる。表布用プリプレグは芯材料用プリプレグの両面に重ねられ、好ましくは150～190℃、1.0～8.0MPaの範囲内で加熱加圧してコンポジット積層板を製造することに用いられる。この際、金属箔を外層面に配置し、金属箔張積層板としてもよい。

【0019】ここでの乾燥とは、溶剤を使用した場合には溶剤を除去すること、溶剤を使用しない場合には室温で基材に含浸させた樹脂材料の流動性がなくなるようにすることをいう。

【0020】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0021】実施例1

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部(エポキシ当量530)、ジシアンジアミド4.0重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5重量部、水酸化アルミニウム100重量部、ピロガロール0.5重量部及びトリチオシアヌル酸0.5重量部をメチルエチルケトンとエチレングリコールモノメチルエーテルの混合溶剤に溶解し、不揮発

[0016] These reductant can also jointly use no types, as for compounded amount 0.1 to 20 parts by weight is desirable vis-a-vis epoxy resin 100 parts by weight. When under 0.1 parts by weight improved effect of insulating characteristic is small, exceeds the 20 parts by weight there are times when insulating characteristic and heat resistance etc decrease.

[0017] Epoxy resin composition in this invention is offered to utilization with various form, but it applies to glass cloth and glass nonwoven fabric or other material, when the impregnating, often it can use solvent. As those solvent, there is a acetone, a methylethylketone, a toluene, a xylene, a methyl isobutyl ketone, a ethyl acetate, a ethylene glycol monomethyl ether, a N,N-dimethylformamide, a N,N-dimethylacetamide, a methanol and a ethanol, etc mixing notypes, it is possible to use these. In addition, above-mentioned (a), (b), (c) and (d) is essential ingredient, in the range which does not obstruct effect of according to need this invention, also it is possible to mix other compound.

[0018] Mixing (e) reductant and solvent to these (a), (b), (c) and (d), according to need, as for varnish which it acquires, prepreg for printed circuit board which is used for ideal by in glass cloth after impregnating and inside the drying oven drying in range of preferably 80 to 200 °C, as one for front fabric of the composite laminated board is acquired. prepreg for front fabric is repeated by both sides of prepreg for the core material, heating and pressurizing does inside range of preferably 150 to 190 °C and 1.0 to 8.0 MPa and is used for producing composite laminated board. In this case, it arranges metal foil on outer layer aspect, it is possible as metal foil-clad laminated board.

[0019] When drying here, when solvent is used, removes solvent, does not use solvent it means that fluidity of resin material which with the room temperature is impregnated in substrate that tries is gone.

[0020]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained on basis of Working Example, but this invention is not something which is limited in this.

[0021] Working Example 1

Brominated bisphenol A type epoxy resin 100 parts by weight (epoxy equivalent 530), dicyanodiamide 4.0 parts by weight and 2-ethyl-4-methylimidazole 0.5 parts by weight, aluminum hydroxide 100 parts by weight, pyrogallol 0.5 parts by weight and the tri thio cyanuric acid 0.5 parts by weight were melted in mixed solvent of methylethyl ketone and ethylene

分75重量%のワニスを作製した。このワニスをガラス不織布（日本バイリーン（株）製EPM-4060N）に樹脂分90.0±2.0重量%になるように含浸、乾燥して表布用ガラス不織布プリプレグを得た。

【0022】水酸化アルミニウムを配合しない他は、前記と同じ組成のワニスをガラス布（日東紡績（株）製WE-18K-RB84）に樹脂分41.0±3.0重量%となるように含浸、乾燥して芯材用ガラス織布プリプレグを得た。

【0023】表布用ガラス不織布プリプレグの上下にガラス織布プリプレグを重ね、最外層に厚さ18μmの電解銅箔（日本電解（株）製）を配置し、170°C/2.94MPaで70分間加熱加圧して厚さ1.6mmの銅張積層板を得た。

【0024】実施例2

実施例1において、トリシアヌル酸のかわりに8-キノリノールを0.5重量部配合した以外は実施例1と同様にして銅張積層板を得た。

【0025】実施例3

実施例1において、ピロガロールのかわりにトリフェニルホスファイトを0.5重量部配合した以外は実施例1と同様にして銅張積層板を得た。

【0026】比較例1

実施例1において、トリシアヌル酸を配合しなかった以外は実施例1と同様にしてコンポジット銅張積層板を得た。

【0027】実施例1～3、比較例1で得られたコンポジット銅張積層板について耐トラッキング性を評価した。結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
耐トラッキング性 CTI (V)	550	550	550	< 200

glycol monomethyl ether, the varnish of nonvolatile fraction 75 weight % was produced. In order in glass nonwoven fabric (Japan Vilene Co. Ltd. (DN 69-059-8636) make EPM - 4060N) to become resin content 90.0 +/- 2.0 weight %, impregnating and drying this varnish, it acquired glass nonwoven fabric prepreg for front fabric.

[0022] Besides aluminum hydroxide is not combined, in order to become resin content 41.0 +/- 3.0 weight % in the glass cloth (Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622) make WE - 18K - RB84), impregnating and drying varnish of same composition as description above, it acquired woven glass fabric prepreg for core.

[0023] You repeated woven glass fabric prepreg to top and bottom of glass nonwoven fabric prepreg for front fabric, arranged electrolytic copper foil (Nippon Denka Ltd. make) of thickness 18 μm in outermost layer, 70-minute heating and pressurizing did with the 170 °C / 2.94 MPa, acquired copper clad laminated board of thickness 1.6 mm.

[0024] Working Example 2

In Working Example 1, 0.5 parts by weight other than combining 8-quinolinol, copper clad laminated board was acquired in place of tri cyanuric acid with as similar to Working Example 1.

[0025] Working Example 3

In Working Example 1, 0.5 parts by weight other than combining triphenyl phosphite, copper clad laminated board was acquired in place of pyrogallol with as similar to Working Example 1.

[0026] Comparative Example 1

In Working Example 1, besides tri cyanuric acid is not combined composite copper clad laminated board was acquired with as similar to Working Example 1.

[0027] Tracking resistance was appraised concerning composite copper clad laminated board which is acquired with the Working Example 1 to 3 and Comparative Example 1. result is shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

金属捕捉剤を配合した実施例 1～3 は、比較例 1 と比べてい
ずれも耐トラッキング性が良好であった。

【0029】実施例 4

ビスフェノール A 1, 000 g、37 %ホルマリン 220 g
、シュウ酸 10 g を冷却管及び攪拌装置付四つ口フラスコに
入れて 2 時間還流して反応させた後、脱水濃縮しビスフェ
ノール A ノボラック樹脂 [A] を得た。これを用いて次のよう
に配合してワニスを得た。

【0030】臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100
重量部 (エポキシ当量 530)、ビスフェノール A ノボラッ
ク樹脂 [A] 22 重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾ
ール 0.5 重量部、水酸化アルミニウム 100 重量部、ピロ
ガロール 0.5 重量部及びトリチオシアヌル酸 0.5 重量部
をメチルエチルケトンとエチレングリコールモノメチルエ
テルの混合溶剤に溶解し、不揮発分 75 重量 % のワニスを作
製した。このワニスをガラス不織布 (日本バイリーン (株)
製 EPM-4060N) に樹脂分 90.0 ± 2.0 重量 % に
なるように含浸、乾燥して芯材用ガラス不織布プリプレグを
得た。

【0031】水酸化アルミニウムを配合しない他は、前記と
同じ組成のワニスをガラス布 (日東紡績 (株) 製 WE-18
K-RB84) に樹脂分 41.0 ± 3.0 重量 % となるよう
に含浸、乾燥して表布用ガラス織布プリプレグを得た。

【0032】上記で得られたプリプレグを用いて、実施例 1
と同様にして銅張積層板を得た。

【0033】実施例 5

実施例 4 において、トリシアヌル酸のかわりに 8-キノリノ
ールを 0.5 重量部配合した以外は実施例 4 と同様にして銅
張積層板を得た。

【0034】実施例 6

実施例 4 において、ピロガロールのかわりにトリフェニルホ
スファイトを 0.5 重量部配合した以外は実施例 4 と同様
にして銅張積層板を得た。

【0035】比較例 2

As for Working Example 1 to 3 which combines metal scaveng
er, in each case tracking resistance was the good in comparison
with Comparative Example 1.

[0029] Working Example 4

Inserting bisphenol A 1,000g, 37 % formalin 220g and oxalic a
cid 10g in cooling tube and the stirrer-equipped four-neck flask,
2 hours reflux doing, after reacting, dehydration it
concentrated and acquired bisphenol A novolak resin [A].
Making use of this following way combining, it acquired varnish.

[0030] Brominated bisphenol A type epoxy resin 100 parts by
weight (epoxy equivalent 530), bisphenol A novolak resin [A] 22
parts by weight and 2-ethyl-4-methylimidazole 0.5
parts by weight, aluminum hydroxide 100 parts by weight,
pyrogallol 0.5 parts by weight and the tri thio cyanuric acid 0.5
parts by weight were melted in mixed solvent of methylethyl
ketone and ethylene glycol monomethyl ether, the varnish of
nonvolatile fraction 75 weight % was produced. In order in
glass nonwoven fabric (Japan Vilene Co. Ltd. (DN 69-059-
8636) make EPM-4060N) to become resin content 90.0 +/- 2.
0 weight %, impregnating and drying this varnish, it acquired
glass nonwoven fabric prepreg for core.

[0031] Besides aluminum hydroxide is not combined, in order to
become resin content 41.0 +/- 3.0 weight % in the glass cloth (Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622) make WE-18K-RB84), impregnating and drying varnish of same composition as description above, it acquired woven glass fabric prepreg for front fabric.

[0032] Copper clad laminated board was acquired making use of
prepreg which is acquired at description above, to similar to
Working Example 1.

[0033] Working Example 5

In Working Example 4, 0.5 parts by weight other than combin
ing 8-quinolinol, copper clad laminated board was acquired in
place of tri cyanuric acid with as similar to Working Example 4.

[0034] Working Example 6

In Working Example 4, 0.5 parts by weight other than combin
ing triphenyl phosphite, copper clad laminated board
was acquired in place of pyrogallol with as similar to Working
Example 4.

[0035] Comparative Example 2

実施例 4 において、トリシアヌル酸を配合しなかった以外は実施例 4 と同様にして銅張積層板を得た。

【0036】比較例 3

実施例 4 において、ピロガロールを配合しなかった以外は実施例 4 と同様にして銅張積層板を得た。

【0037】実施例 4～6、比較例 2～3 で得られたコンジット銅張積層板について耐トラッキング性と銅マイグレーション性を評価した。結果を表 2 に示す。

【0038】

【表 2】

項目	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 2	比較例 3
耐トラッキング性 CTI (V)	550	550	550	< 200	< 200
耐銅マイグレーション性 (日)	50 <	50 <	50 <	50 <	45

金属捕捉剤を配合した実施例 4～6 は、比較例 2、3 と比べていずれも耐トラッキング性が良好であり、また比較例 3 と比べて耐銅マイグレーション性が良好であった。

【0039】実施例 7

臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 100 重量部 (エポキシ当量 530)、ジシアンジアミド 4.0 重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.5 重量部、水酸化アルミニウム 100 重量部、ピロガロール 0.5 重量部及びトリチオシアヌル酸 0.5 重量部をメチルエチルケトンとエチレングリコールモノメチルエーテルの混合溶剤に溶解し、不揮発分 75 重量% のワニスを作製した。このワニスをガラス布 (日東紡績 (株) 製 WE-18K-RB84) に樹脂分 41.0 ± 3.0 重量% となるように含浸、乾燥して表布用ガラス織布プリプレグを得た。

【0040】水酸化アルミニウム及びトリチオシアヌル酸を配合しない他は、前記と同じ組成のワニスをガラス不織布 (日本バイリーン (株) 製 EPM-4060N) に樹脂分 90

In Working Example 4, besides tri cyanuric acid is not combined copper clad laminated board was acquired with as similar to Working Example 4.

[0036] Comparative Example 3

In Working Example 4, besides pyrogallol is not combined copper clad laminated board was acquired with as similar to Working Example 4.

[0037] Tracking resistance and copper migration were appraised concerning composite copper clad laminated board which is acquired with Working Example 4 to 6 and Comparative Example 2 to 3. result is shown in Table 2.

[0038]

[Table 2]

As for Working Example 4 to 6 which combines metal scavenger, in each case tracking resistance was the good in comparison with Comparative Example 2, 3, resistance copper migration was the good in addition in comparison with Comparative Example 3.

[0039] Working Example 7

Brominated bisphenol A type epoxy resin 100 parts by weight (epoxy equivalent 530), dicyanodiamide 4.0 parts by weight and 2-ethyl-4-methylimidazole 0.5 parts by weight, aluminum hydroxide 100 parts by weight, pyrogallol 0.5 parts by weight and the tri thio cyanuric acid 0.5 parts by weight were melted in mixed solvent of methylethyl ketone and ethylene glycol monomethyl ether, the varnish of nonvolatile fraction 75 weight % was produced. In order to become resin content 41.0 +/- 3.0 weight % in glass cloth (Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622) make WE-18K-RB84), impregnating and drying this varnish, it acquired woven glass fabric prepreg for front fabric.

[0040] Besides aluminum hydroxide or tri thio cyanuric acid are not combined, in order in glass nonwoven fabric (Japan Vilene Co. Ltd. (DN 69-059-8636) make EPM-4060N) to become

0 ± 2.0 重量%になるように含浸、乾燥して芯材用ガラス不織布プリプレグを得た。

【0041】芯材用ガラス不織布プリプレグの上下に表布用ガラス織布プリプレグを重ね、最外層に厚さ18 μmの電解銅箔（日本電解（株）製）を配置し、170℃/2.94 MPaで70分間加熱加圧して厚さ1.6 mmのコンポジット銅張積層板を得た。

【0042】実施例8

実施例7において、トリシアヌル酸のかわりに8-キノリノールを0.5重量部配合した以外は実施例7と同様にして銅張積層板を得た。

【0043】実施例9

実施例7において、ピロガロールのかわりにトリフェニルホスファイトを0.5重量部配合した以外は実施例7と同様にして銅張積層板を得た。

【0044】比較例4

実施例7において、トリシアヌル酸を配合しなかった以外は実施例7と同様にしてコンポジット銅張積層板を得た。

【0045】実施例7～9、比較例4で得られたコンポジット銅張積層板について耐トラッキング性を評価した。結果を表3に示す。

【0046】

【表3】

項目	実施例7	実施例8	実施例9	比較例4
耐トラッキング性 CTI (V)	550	550	550	< 200

金属捕捉剤を配合した実施例7～9は、比較例4と比べていずれも耐トラッキング性が良好であった。

【0047】実施例10

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂100重量部（エポキシ当量530）、ビスフェノールAノボラック樹脂[A]

resin content 90.0 +/- 2.0 weight %, impregnating and drying varnish of same composition as description above, it acquired glass nonwoven fabric prepreg for core.

[0041] You repeated woven glass fabric prepreg for front fabric to top and bottom of glass nonwoven fabric prepreg for the core, arranged electrolytic copper foil (Nippon Denka Ltd. make) of thickness 18 μm in outermost layer, 70-minute heating and pressurizing did with 170 °C / 2.94 MPa and acquired composite copper clad laminated board of thickness 1.6 mm.

[0042] Working Example 8

In Working Example 7, 0.5 parts by weight other than combining 8-quinolinol, copper clad laminated board was acquired in place of tri cyanuric acid with as similar to Working Example 7.

[0043] Working Example 9

In Working Example 7, 0.5 parts by weight other than combining triphenyl phosphite, copper clad laminated board was acquired in place of pyrogallol with as similar to Working Example 7.

[0044] Comparative Example 4

In Working Example 7, besides tri cyanuric acid is not combined composite copper clad laminated board was acquired with as similar to Working Example 7.

[0045] Tracking resistance was appraised concerning composite copper clad laminated board which is acquired with the Working Example 7 to 9 and Comparative Example 4. result is shown in Table 3.

[0046]

[Table 3]

As for Working Example 7 to 9 which combines metal scavenger, in each case tracking resistance was the good in comparison with Comparative Example 4.

[0047] Working Example 10

Brominated bisphenol A type epoxy resin 100 parts by weight (epoxy equivalent 530), bisphenol A novolak resin [A] 22 parts

2.2重量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.5重量部、水酸化アルミニウム100重量部、ピロガロール0.5重量部及びトリチオシアヌル酸0.5重量部をメチルエチルケトンとエチレングリコールモノメチルエーテルの混合溶剤に溶解し、不揮発分75重量%のワニスを作製した。このワニスをガラス布（日東紡績（株）製WE-18K-RB84）に樹脂分41.0±3.0重量%となるように含浸、乾燥して表布用ガラス織布プリプレグを得た。

【0048】水酸化アルミニウム及びトリチオシアヌル酸を配合しない他は、前記と同じ組成のワニスをガラス不織布（日本バイリーン（株）製EPM-4060N）に樹脂分90.0±2.0重量%になるように含浸、乾燥して芯材用ガラス不織布プリプレグを得た。

【0049】上記で得られたプリプレグを用いて、実施例1と同様にして銅張積層板を得た。

【0050】実施例11

実施例10において、トリシアヌル酸のかわりに8-キノリノールを0.5重量部配合した以外は実施例10と同様にして銅張積層板を得た。

【0051】実施例12

実施例10において、ピロガロールのかわりにトリフェニルホスファイトを0.5重量部配合した以外は実施例10と同様にして銅張積層板を得た。

【0052】比較例5

実施例10において、トリシアヌル酸を配合しなかった以外は実施例10と同様にして銅張積層板を得た。

【0053】比較例6

実施例10において、ピロガロールを配合しなかった以外は実施例10と同様にして銅張積層板を得た。

【0054】実施例10～12、比較例5、6で得られたコンポジット銅張積層板について耐トラッキング性と銅マイグレーション性を評価した。結果を表4に示す。

【0055】

by weight and 2-ethyl-4-methylimidazole 0.5 parts by weight, aluminum hydroxide 100 parts by weight, pyrogallol 0.5 parts by weight and the tri thio cyanuric acid 0.5 parts by weight were melted in mixed solvent of methylethyl ketone and ethylene glycol monomethyl ether, the varnish of nonvolatile fraction 75 weight % was produced. In order to become resin content 41.0 +/- 3.0 weight % in glass cloth (Nitto Boseki Co. Ltd. (DB 69-053-9622) make WE-18K-RB84), impregnating and drying this varnish, it acquired woven glass fabric prepreg for front fabric.

[0048] Besides aluminum hydroxide or tri thio cyanuric acid are not combined, in order in glass nonwoven fabric (Japan Vilene Co. Ltd. (DN 69-059-8636) make EPM-4060N) to become resin content 90.0 +/- 2.0 weight %, impregnating and drying varnish of same composition as description above, it acquired glass nonwoven fabric prepreg for core.

[0049] Copper clad laminated board was acquired making use of prepreg which is acquired at description above, to similar to Working Example 1.

[0050] Working Example 11

In Working Example 10, 0.5 parts by weight other than combining 8-quinolinol, copper clad laminated board was acquired in place of tri cyanuric acid with as similar to Working Example 10.

[0051] Working Example 12

In Working Example 10, 0.5 parts by weight other than combining triphenyl phosphite, copper clad laminated board was acquired in place of pyrogallol with as similar to Working Example 10.

[0052] Comparative Example 5

In Working Example 10, besides tri cyanuric acid is not combined copper clad laminated board was acquired with as similar to Working Example 10.

[0053] Comparative Example 6

In Working Example 10, besides pyrogallol is not combined copper clad laminated board was acquired with as similar to Working Example 10.

[0054] Tracking resistance and copper migration were appraised concerning composite copper clad laminated board which is acquired with Working Example 10 to 12 and Comparative Example 5, 6. result is shown in Table 4.

[0055]

【表 4】

[Table 4]

項目	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 5	比較例 6
耐トラッキング性 CTI (V)	550	550	550	< 200	< 200
耐銅マイグレーション性 (日)	50 <	50 <	50 <	50 <	45

金属捕捉剤を配合した実施例 10～12 は、比較例 5、6 と比べていずれも耐トラッキング性が良好であり、また比較例 6 と比べて耐銅マイグレーション性が良好であった。

As for Working Example 10 to 12 which combines metal scavenger, in each case tracking resistance was the good in comparison with Comparative Example 5, 6, resistance copper migration was the good in addition in comparison with Comparative Example 6.

【0056】

[0056]

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明により耐トラッキング性に優れたコンポジット積層板並びにその製造に好適に用いられる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物及びプリプレグが得られた。

[Effects of the Invention] As been clear from explanation above, composite laminated board which is superior in the tracking resistance with this invention, And epoxy resin composition and prepreg which for printed circuit board are used for ideal for the production acquired.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.